

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04293550
PUBLICATION DATE : 19-10-92

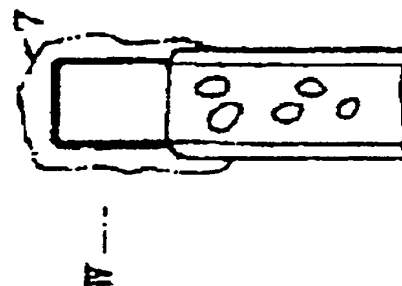
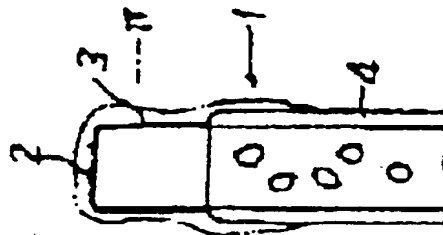
APPLICATION DATE : 20-03-91
APPLICATION NUMBER : 03080639

APPLICANT : NGK INSULATORS LTD;

INVENTOR : ASAMI SEIICHI;

INT.CL. : B01J 35/04 B01D 53/36 B01J 37/02
F01N 3/28

TITLE : HONEYCOMB CATALYST FOR
PURIFYING EXHAUST GAS AND
PREPARATION THEREOF



ABSTRACT : PURPOSE: To prevent the rising of pressure loss due to the accumulation of black soot particles by providing a surface layer smoother than a part provided with a catalyst layer to a least a part of the inlet opening end surface and end part adjacent thereto of a porous ceramic honeycomb catalyst carrier.

CONSTITUTION: A glass raw material low in thermal expansion is applied to the inlet opening end surface 2 and end part 3 adjacent thereto of a porous ceramic honeycomb 1 and baked to be made smooth to make active alumina hard to be applied. Thereafter, the whole of the porous ceramic honeycomb 1 is immersed in a slip consisting of active alumina and a catalytic noble metal to be coated therewith and, after the excessive slip is removed, the coated honeycomb 1 is baked to provide a catalyst layer 4. By this constitution, the accumulation of black soot particles is not almost generated on the inlet opening end surface 2 and end part 3 adjacent thereto of the porous ceramic honeycomb 1 and, even when the black soot particles are accumulated, the accumulation amount thereof is slight as shown by an imaginary line 7 and it is prevented that the through hole passages of a honeycomb catalyst become too narrow.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-293550

(43) 公開日 平成4年(1992)10月19日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 35/04	3 0 1 D	8516-4G		
B 0 1 D 53/36		C 9042-4D		
B 0 1 J 37/02	1 0 1 D	8516-4G		
F 0 1 N 3/28	3 0 1 P	9150-3G		

審査請求 未請求 請求項の数6(全 8 頁)

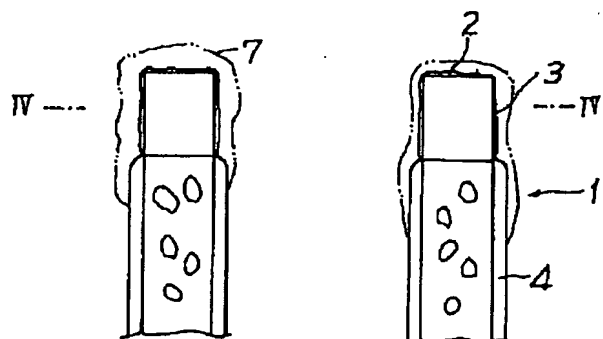
(21) 出願番号	特願平3-80639	(71) 出願人	000004064 日本碍子株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(22) 出願日	平成3年(1991)3月20日	(72) 発明者	浜口 邦和 愛知県春日井市岩野町61番地
		(72) 発明者	浅見 誠一 愛知県岡崎市本宿町字上トコサフ1番地 110
		(74) 代理人	弁理士 杉村 暁秀 (外5名)

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用ハニカム触媒およびその製造方法

(57) 【要約】

【構成】 排ガス浄化用ハニカム触媒において、多孔質セラミックハニカム触媒担体の入口側開口端面およびこれに隣接する端部の少なくとも一部に触媒層を付した他の部分よりも平滑な表面層を設ける。

【効果】 排ガス浄化用ハニカム触媒における黒煙粒子の堆積による圧力損失の上昇を防止できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔質セラミックハニカム触媒担体の入口側開口端面およびこれに隣接する端部の少なくとも一部が触媒層を付した他の部分よりも平滑な表面層を有することを特徴とする排ガス浄化用ハニカム触媒。

【請求項2】 触媒が多孔質セラミック構造体を担体したものであり、平滑化部分がガラス質材料を塗布したものであることを特徴とする請求項1記載の触媒。

【請求項3】 前記平滑化端部の長さがハニカム触媒担体開口端面から軸方向に30ミリメートル以内であることを特徴とする請求項1または2記載の触媒。

【請求項4】 基体となる触媒担体が多孔質コーセラミックハニカムであり、平滑化部分のハニカム流路間の隔壁の室温から800℃までの平均熱膨脹係数(α_1)と活性アルミナおよび触媒金属を付与した他の部分の隔壁の室温から800℃までの平均熱膨脹係数(α_2)の差が $0.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることを特徴とする請求項1〜3のいずれか一項記載の触媒。

【請求項5】 多孔質セラミックハニカム触媒担体の開口端面およびこれに隣接する端部に焼成により低膨脹ガラスとなる材料を塗布し、焼きつけ含浸させて平滑化させた後、他の平滑化しない部分に活性アルミナおよび触媒金属を塗布することを特徴とする排ガス浄化用ハニカム触媒の製造方法。

【請求項6】 基体となる触媒担体を多孔質コーセラミックハニカムとし、平滑化した端部の隔壁の熱膨脹係数(α_1)と活性アルミナを塗布した部分の隔壁の熱膨脹係数(α_2)との差が $0.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下となるようにガラス層の厚さ、材質および活性アルミナ層の厚みを調整することを特徴とする請求項5記載の触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は排ガス浄化用ハニカム触媒およびその製造方法に関するものであり、特に、ディーゼルエンジン等の排ガス中の黒煙粒子が触媒端部に堆積して圧力損失が高まることを防止するよう改良したディーゼルエンジン等用排ガス浄化触媒およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ディーゼルエンジン等から排出される排ガスにはHC、CO、NOxの他に黒煙粒子などの有害成分が含まれる。黒煙粒子の除去のためフィルターを用いることが知られているが、黒煙粒子のうち可溶性有機物は酸化触媒によってHC、COとともに無害化することが可能である。ところが幾何学的表面積の大きなハニカム形状の触媒を用いると、従来、図1および図2に示すように、ハニカム1の入口側開口端面2および端部3にまで触媒層4を塗布したハニカム触媒では、排ガス中の黒煙粒子がハニカム触媒の入口側開口端部に当り、開口端面2お

よびこれに隣接する端部3におけるハニカム1の流路5の隔壁6の表面に7で示すように堆積し、その結果、ハニカム触媒の貫通孔流路5の有効径を狭め、触媒の圧力を高めることになる。特に低速走行の場合のように排ガスの排出速度が遅いときに堆積が進みやすい。その結果として、堆積物に着火し、急速な高温になり、触媒に損傷を与えるという問題があった。

【0003】 ハニカム触媒に活性アルミナを塗布することは触媒貴金属を担持するために欠くことのできないことであるが、その表面が粗であるためハニカム触媒の入口側開口端面およびこれに隣接する端部に衝突あるいは失速した黒煙粒子が捕捉されやすい。また活性アルミナ泥漿の塗布直後には、その泥漿が端部に流れて液だまりの状態ができ、これが貫通孔を狭めることも黒煙粒子の捕捉、堆積を助長するため問題となっている。

【0004】 かかる問題を解決するために、端部近傍に活性アルミナを塗布せずに、触媒担体表面を露出させておくことも考えられるが、この場合には、活性アルミナの厚さの分だけ有効径を大きくできる利点はあるものの担体の表面も多孔質で粗面であるため上述した問題の解決にはならない。

【0005】 また、本発明に関連する従来技術として、ハニカム触媒の外壁部近傍のみを触媒貴金属を節約する目的で該当部分に高分子膜でマスキングする方法（特開昭63-84639号）やオイルを該当する部分に含浸させておく方法（特開昭58-156352号）などが知られているが、これらの方法では高分子膜やオイルが焼きつけ工程で除去され、多孔質の担体表面がそのまま露出するだけであり、効果はない。

【0006】 一方、セラミックハニカム構造体の補強のためにその外周壁部にセラミックを被覆すること（特公昭51-44713号）、ガラス成分を含浸させること（実公昭53-34373号）および気孔部に補強材料を充填すること（特公昭62-6855号）、また、回転蓄熱式熱交換体のガスリークを抑えるため気孔部分に充填剤を封着すること（特公昭62-27355号）などがあるが、本発明とは、目的、効果、適用部位を異にするものである。

【0007】 また、特開昭63-185425号には、ディーゼルエンジンの黒煙除去用フィルターにおいて、堆積する黒煙粒子の量を部分的に制限するため、フィルター出口側の隔壁にコーセラミック層を被覆して壁厚を厚くして出口側に流れるガス量を少なくし、ガス中の黒煙粒子の堆積に起因して再生時における出口側部分のクラックの発生を防止することが開示されているが、これも目的、効果、手段が本発明とは異なるものである。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、排ガス浄化用ハニカム触媒の入口側の開口端面を含む端部を平滑し、これにより活性アルミナが塗布されにくくし、入口側開口端面を含む端部に黒煙粒子が捕捉、堆積されない

ようにしようとするものである。

【0009】本発明は、また、異種材料塗布による熱膨脹の不均一に起因する耐熱衝撃性の低下を防止し、熱的に安定な触媒を提供しようとするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の排ガス浄化用触媒は図3および図4に示すように多孔質セラミックハニカム1の入口側開口端面2およびこれに隣接する端部3の少なくとも一部が触媒層4を付した他の部分よりも平滑な表面層を有することを特徴とする。

【0011】本発明の好適実施態様として、触媒が多孔質セラミックハニカム構造体を担持したものであり、平滑化した部分がガラス質材料を塗布したものであることが好ましい。

【0012】平滑化した端部分の長さがハニカム開口端面から軸方向に30ミリメートル以内とするのがよい。

【0013】基体となる触媒担体が多孔質コーゼライトセラミックハニカムであり、平滑化した部分のハニカム流路間の隔壁の室温から800℃までの平均熱膨脹係数(α_1)と活性アルミナおよび触媒金属を付与した他の部分の隔壁の室温から800℃までの平均熱膨脹係数(α_2)の差を $0.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下とするのがよい。

【0014】また、本発明によれば、多孔質セラミックハニカム触媒担体の入口側開口端面およびこれに隣接する端部に焼成により低膨脹ガラスとなる材料を塗布し、焼きつけ含浸させて、平滑化させた後、他の平滑化しない部分に活性アルミナおよび触媒金属を塗布する排ガス浄化用ハニカム触媒の製造方法の特徴とする。

【0015】また、基体とする触媒担体を多孔質コーゼライトセラミックハニカムとし、平滑化した隔壁の熱膨脹係数(α_1)と活性アルミナを付与した部分の隔壁の熱膨脹係数(α_2)との差が $0.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下となるようにガラス層の厚さ、材質および活性アルミナ層の厚みを調整するのが良い。

【0016】

【作用】本発明によれば多孔質セラミックハニカムの入口側端面及びこれに隣接する端部に低熱膨脹のガラス原料を塗布し、焼きつけて平滑にし、これに活性アルミナおよび触媒貴金属をその泥漿中に浸漬して塗布し、余分の泥漿を除去した後に、焼つけてハニカム触媒が得られる。

【0017】このハニカム触媒の平滑化した部分の表面には、わずかの活性アルミナの付着が認められたが、実質的に圧力損失に影響はないものとみなされる。このように、実質的に圧力損失に影響を与えない範囲で平滑化した部分に、工程上のバラツキや、故意、その他の目的で、活性アルミナ層が部分的に付着されている場合も本発明の範囲内であること勿論である。

【0018】かようにして得られた本発明によるハニカム触媒を2.8 lディーゼルエンジンに取付け、回転数10

00rpm、排ガス温度240℃の低速運転条件下で黒煙粒子の堆積の観察と圧力上昇の測定を行った。

【0019】その結果は、図11に示すように、本発明の触媒では圧力損失の上昇に対して従来の触媒に比し著しい効果が認められた。

【0020】また、ハニカムセル一辺の長さ、すなわち貫通孔の径の異なるハニカム担体について平滑化部分の端面からの距離を変え、圧力損失に対する効果を確認したところ、圧力損失の低下に関する効果は図12に示すように貫通孔径のちがいに差があるものの端面から30mm以内の平滑化で効果が十分発現できることがみとめられた。これは全長152mmのハニカムの約20%以内の長さに相当する。この効果は排ガスの流れに対し上流側すなわち入口側端部を平滑化したことによる効果として認められるものである。

【0021】下流側端部をも平滑化してもよく、これにより下流側端部においても活性アルミナの泥漿だまりによる流路の狭小化による圧損低下を有効に防止できる。

【0022】また、開口端部を全断面にわたり平滑化することが製造上有利であるが端面を後述するように種々の方法によりマスキングして端面および端部の断面の一部を平滑化することもできる。排ガスの流速は中央部から周辺部にいくほど遅くなり、流速が遅いほど黒煙粒子が捕捉されやすいのでこのように断面の外周部分だけを平滑化してもよい。この場合の端部からの平滑化の距離は30mm以内に限る必要はなく、エンジンの特性、ハニカム触媒の寸法により変更することができる。

【0023】次に、平滑化するガラス材料の種類を変更し、熱安定性を評価した。基体であるコーゼライトセラミック担体とガラス材料の熱膨脹係数は基本的に同一ではないため平滑化した部分は、担体の隔壁の厚みと、塗布部分のガラスの厚みによって異なる。同様に活性アルミナ担持部分も担体隔壁と活性アルミナ層の厚みにより変化する。

【0024】触媒の耐熱衝撃性は一体触媒内部に熱膨脹係数差がないことが望ましいが、上述した塗布の条件により変化が生じるためガラスの材質を限定することよりも担持条件、隔壁厚み等により熱膨脹係数を補正することが重要である。

【0025】本発明によればガラス質材料の組成を選び、隔壁の熱膨脹係数と塗布厚みを補正することにより、触媒の耐熱衝撃性を高めることができる。

【0026】基体となる触媒担体を多孔質コーゼライトセラミックハニカムとし、緻密化した部分のハニカム流路間の隔壁の室温から800℃までの平均熱膨脹係数(α_1)と活性アルミナおよび触媒金属を付与した他の部分の隔壁の室温から800℃までの平均熱膨脹係数(α_2)の差を $0.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下にすることにより、高温まで、クラックの発生を防止することができる。

【0027】

【実施例】図3～図6は、本発明の一実施例を示し、多孔質セラミックハニカム1の入口側開口端面2とこれに隣接する端部3に低熱膨張のガラス原料を塗布し、焼付けて平滑にした後、多孔質セラミックハニカム1の全体を活性アルミナと触媒貴金属との泥漿中に浸漬して塗布し、余分の泥漿を除去した後、焼つけて触媒層を設けたものである。

【0028】本発明によれば、入口側開口端面における黒煙粒子の堆積は殆んど認められず、黒煙粒子が堆積した場合でも仮想線7で示すように堆積量は僅かであり、流路5が問題になるほど狭小になることがない。

【0029】図7および図8は、多孔質セラミックハニカム1の入口側開口端面2の中央円形部分をマスキングして平滑表面層を断面の外周部分10だけに設けた例を示*

*す。

【0030】図9および図10は、多孔質セラミックハニカム1の入口側開口端面2の中央部に先づ大径の円形マスクを用いて端部3を平滑化処理した後、次に小径の円形マスクを用いて再度平滑化処理した例を示す。

【0031】実施例1

多孔質セラミックハニカム触媒担体として、外径118mm、長さ152mmで隔壁の厚さが150 μ m、一平方センチ当りのセル数62個のコーゼライト質ハニカム構造体の焼成物を準備した。平滑化処理は第1表のゼーゲル式に示す塗布材料粉末Aに水および分散剤を加え水分50%の泥漿とした。

【0032】

第1表

	ゼーゲル式				
	KNaO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
A	0.10	0.04	0.86	1.83	3.34

【0033】ハニカム構造体の一方の開口端面から5mmの幅をその泥漿に1分間浸漬、余剰泥漿を圧搾空気中で飛散除去し、120℃で2hr乾燥後、1300℃で3hr焼成した。次いで、触媒貴金属を含み活性アルミナを主成分とする泥漿にハニカム全体を2分間浸漬し、注意深く余剰の活性アルミナ泥漿を圧搾空気中で吹き出し、120℃で2hr乾燥した。泥漿の浸漬～乾燥の工程を2回実施の後700℃で焼成した。

【0034】平滑化処理部分には活性アルミナの付着はほとんど認められず、活性アルミナ泥漿のハニカム端面からのたれによるはみ出しも認められなかった。平滑化処理ハニカム構造体活性アルミナの担持による目詰まり、開口面積の減少が小さいものであった。

【0035】このようにして作成した本発明による端部※

※平滑化処理ハニカム構造体Aと同時に従来の方法で作成した（活性アルミナ担持）ハニカム構造体Bおよび活性アルミナ担持前のハニカム構造体Cを比較例として、それぞれハニカム構造体を保持容器に収容し、2.8 lディーゼルエンジン、エンジン回転数1000rpm、トルク7kg-m、排ガス温度240℃にて圧力損失の変化の様子を観察した結果を図11に示す。端部に平滑化処理を付与したハニカム構造体の圧力損失の増加が著しく低いことが確認された。

【0036】実施例2

つづいて、端部平滑化処理に供する担体として、第2表に示すコーゼライト質ハニカム構造体の焼成物を準備した。

【0037】

第2表

	A	B	C	D	E
サイズ	外径 118mm , 長さ 152mm				
隔壁厚 (μ m)	150	300	200	300	432
セル数 (個/cm ²)	62	47	47	31	16
セル一辺の長さ (mm)	1.12	1.17	1.27	1.50	2.11

【0038】第1実施例と同様の方法により、端部平滑化処理を行い第2表に示すそれぞれのハニカム構造体の

平滑化処理した端部長さが2mm、5mm、10mm、20mm、30mm、50mm、70mmのサンプルを作製し、その後、第1実施

例と同様の方法により活性アルミナの塗布処理を行い、次いで各ハニカム触媒の圧力損失の変化を調査した。

【0039】上述のテスト結果を図12に示す。ハニカム構造体のセル構造により差はあるものの、平滑化処理端部の端面からの長さ30mmまでは長さの増加とともに顕著な圧力損失の上昇を抑える効果が認められる。端面からの平滑化処理の長さが30mmを超えても、30mmと同等の効

*果しか得られなかった。

【0040】実施例3

さらに、第3表のゼーゲル式に示す平滑化処理材料を用い実施例1と同様な方法で端部平滑化処理を行い活性アルミナ塗布処理において泥漿濃度、担持回数の変更により各種の評価サンプルを作製した。

【0041】

第3表

	ゼーゲル式					
	KNaO	Li ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
B	0.10	0.80	0.05	0.05	0.95	6.63
C	0.06	0.39	0.03	0.52	0.82	3.18
D	0.19	—	0.05	0.76	0.86	5.19
E	0.25	—	0.10	0.65	0.83	4.59

【0042】サンプルの活性アルミナ担持量、活性アルミナ担持後の平滑化処理端部と活性アルミナ塗布部の熱膨脹係数、隔壁厚さを、さらに、作製したサンプルの電気炉からの急冷却法による耐熱衝撃性を評価した。結果

を第4表に示す。

【0043】

【表4】

サンプル NO.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
壁 布 材 料	B			C			D			E		
ハニカムサイズ	セル数 62個/cm ²						外径 118mm 長さ 152mm					
活性アルミナ担持量 **)	24.8	20.4	15.3	25.2	20.7	15.5	25.3	20.1	14.8	25.7	20.1	16.3
ハニカムの 平滑化 端 部 厚さ (μm)	153	154	153	155	155	156	155	155	156	160	159	160
活性アルミナ塗布部	185	177	165	188	178	170	192	180	171	190	179	169
平滑化端 A軸	0.4	0.4	0.4	0.6	0.5	0.6	1.4	1.5	1.4	1.8	1.7	1.7
平滑化端 B軸	0.6	0.6	0.6	0.8	0.8	0.8	1.6	1.6	1.6	2.0	2.0	2.0
熱膨張係数 **) ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	1.3	1.0	0.8	1.2	1.0	0.7	1.2	0.9	0.8	1.3	1.0	0.8
活性アルミナ塗布部 (α_2)	1.4	1.2	1.0	1.4	1.2	1.0	1.5	1.1	1.1	1.5	1.3	1.0
熱膨張係数差 ($\alpha_1 - \alpha_2$)	-0.9	-0.6	-0.4	-0.6	-0.5	-0.1	0.2	0.6	0.8	0.5	0.7	0.9
A 軸												
B 軸												
電気炉取出後焼温度 (°C)	600	650	700	650	700	750	750	650	650	700	650	550
電気炉取出時の境界面クラックの有無	有	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	有

* 1) $n=3$ の平均値

* 2) A軸: ハニカム構造体の施設に平行方向, B軸: 施設に垂直方向

【0044】 活性アルミナ塗布部分の隔壁の熱膨張係数(α_2)と端面コーティングを付与した隔壁の熱膨張係数(α_1)との差が大きくなると境界面に電気炉取出しになる耐熱衝撃性試験の後、クラックの発生が認められ、65 40 $^{\circ}\text{C}$ 以上の耐熱衝撃温度差に耐えるためには α_1 と α_2 の差が、 $0.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以内であることが良いとわかる。

【0045】

【発明の効果】 本発明によれば黒煙の堆積による圧力損失の急激な増大を防止することが可能であり、継続して高い触媒性能を維持でき、かつ、高温に対しても信頼性の高い排ガス浄化用触媒を提供でき公害防止の観点から極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 従来の排ガス浄化用ハニカム触媒の入口側端部の部分縦断面図である。

【図2】 図1のII-II線上の断面図である。

【図3】 本発明による排ガス浄化用ハニカム触媒の入口側端部の部分縦断面図である。

【図4】 図3のIV-IV線上の断面図である。

【図5】 図3に示す平滑化処理端部を有するハニカム触媒の入口側端部の略線図で平滑化処理端部に斜線を付して示す。

【図6】 図5に示すハニカム触媒の平面図で、平滑化処理端面に斜線を付して示す。

【図7】 本発明の他の実施例を示す図3と同様の図である。

50 【図8】 図7に示すハニカム触媒の平面図で、平滑化処

理端面に斜線を付して示す。

【図9】本発明の他の実施例を示す図3と同様の図である。

【図10】図9に示すハニカム触媒の平面図で、平滑化処理端面に斜線を付して示す。

【図11】本発明によるハニカム触媒の運転時間と圧力損失との関係を従来品と比較して示すグラフである。

【図12】端部平滑化処理長さと圧力損失との関係を示すグラフである。

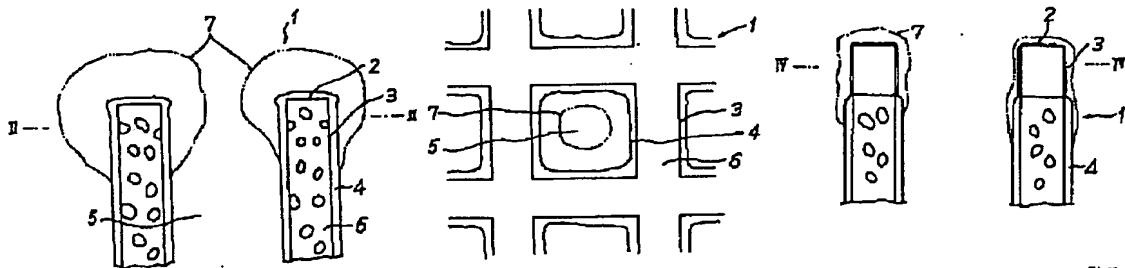
【符号の説明】

- 1 ハニカム
- 2 入口側開口端面
- 3 端部
- 4 触媒層
- 5 流路
- 6 隔壁
- 7 黒煙粒子の堆積を示す仮想線
- 10 外周部分

【図1】

【図2】

【図3】



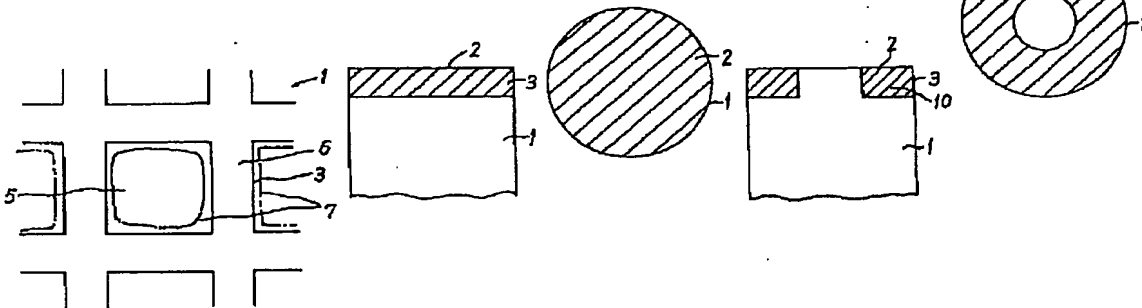
【図8】

【図4】

【図5】

【図6】

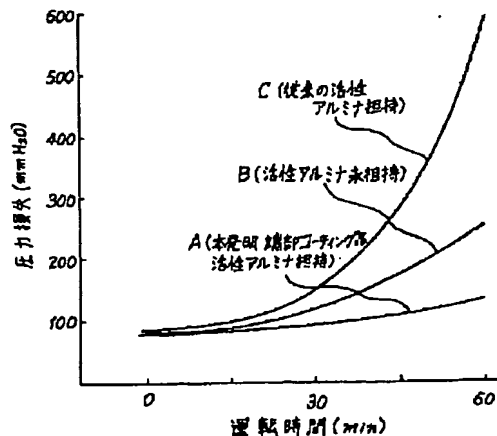
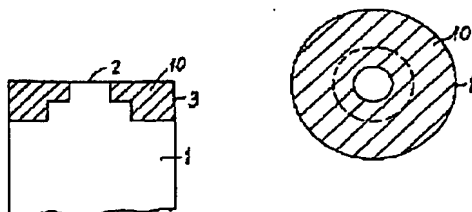
【図7】



【図11】

【図9】

【図10】



(8)

特開平4-293550

【図12】

